

⑫公開特許公報(A)

平3-33183

⑬Int.Cl.

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号

府内整理番号

Z 7043-4H
6649-3K

⑭公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全15頁)

⑮発明の名称 有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

⑯特 願 平2-13712

⑯出 願 平2(1990)1月25日

優先権主張 ⑯平1(1989)3月15日 ⑯日本(JP) ⑯特願 平1-60665

⑯發 明 者 東 海 林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑯發 明 者 細 川 地 潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑯發 明 者 楠 本 正 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑯出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑯代 理 人 弁理士 大 谷 保

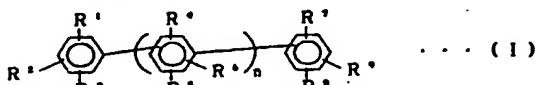
明 細 本

1. 発明の名称

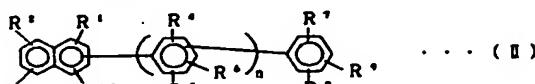
有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



又是一般式 (II)



(式中、R¹～R⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基あるいはアシルアミノ基を示し、また、これらR¹～

R⁴は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。nは2～5の整数を示す。なお、複数のR¹～R⁴はそれぞれ同じでも異なってよい。但し、式(I)において、R¹～R⁴のすべてが水素原子を示し、かつnが3を示す場合を除く。)

で表わされる化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 請求項1の化合物からなる発光材料を、少なくとも一方が透明または半透明の二つの電極間に挟持したことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 請求項1の化合物からなる発光材料層と正孔注入層を積層したものを、少なくとも一方が透明または半透明の二つの電極間に挟持したことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関する、詳しくは各種表示装置の発光体として用いられる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なEL素子が提案され、実用化が試みられている。このうち、有機薄膜EL素子は、印加電圧を大幅に低下させることができるために、各種材料が開発されつつある。

一方、紫外線発光固体素子は、研究室レベルにおいて、BN p-n接合型発光ダイオードが実現されている(Science, 238, 181(1987)及びJ S A P Catalog Number 881105-03, p.916)。この素子は、200~400 nmの紫外線を発光

することが可能である。しかし、大型のBNの結晶を成長させることは困難であり、現在のところ、わずか1 mm大の結晶により発光が得られているにすぎない。そのため、実用化は極めて難しく、面発光は不可能である。

ところで、有機薄膜EL素子は、比較的簡易な素子構成で可視光の面発光が、數十Vの電圧を印加するだけで得られているが、紫外光発光は未だ得られていない(Thin Solid Films, 94, 171(1982), 特開昭61-43682号公報~同61-43691号公報, 同59-194393号公報, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)及び米国特許第9720437号明細書)。

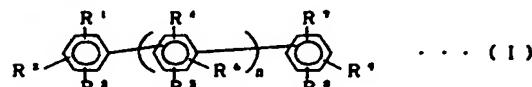
また、有機単結晶のEL素子は、p-ターフェニル、ナフタレンの結晶を用いて紫外光発光を得ているが、印加電圧が100V以上必要であり、しかも単結晶を用いなければならないので、生産性が低く実用的でない(Z. Burshtein, Mol. Cryst. 62, 207(1980))。

(課題を解決するための手段)

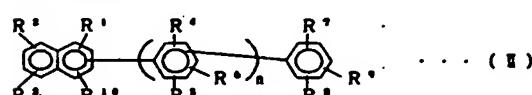
そこで本発明者らは、上記従来技術の問題点を解消し、低電圧を印加するだけで高輝度に発光し、しかも構成が簡単で容易に製造でき、そのうえ不良品の発生が少なく高い歩留りで製造することのできるEL素子を開発すべく研究を重ねた。

その結果、特定の有機化合物を発光材料として用いること、あるいは所望によりこの有機化合物を電極間に設けることにより、これらの条件を達成でき、しかも紫外光面発光を実現できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は

一般式(I)



又は一般式(II)



(式中、R¹~R⁵はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基あるいはアシルアミノ基を示し、また、これらR¹~R⁵は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。nは2~5の整数を示す。なお、複数のR¹~R⁵はそれぞれ同じでも異なってもよい。但し、式(I)において、R¹~R⁵のすべてが水素原子を示し、かつnが3を示す場合を除く。)

で表わされる化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機薄膜EL素子を提供するものである。

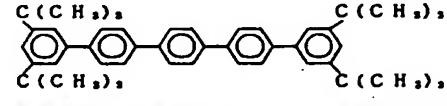
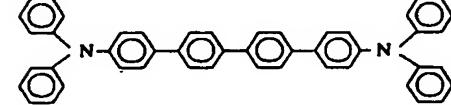
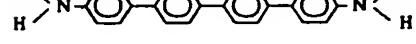
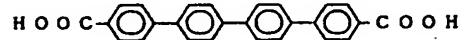
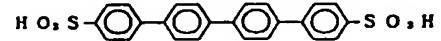
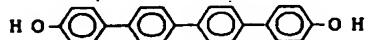
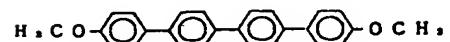
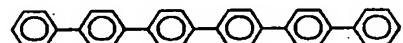
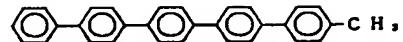
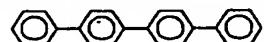
本発明において、発光材料として用いられる有機化合物は、上記一般式(I)あるいは(II)で

変わされる化合物であり、この化合物は式中の置換基 $R^1 \sim R^{10}$ の種類により各種のもののがあげられる。つまり、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基(メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基等)、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子(塩素、フッ素、臭素、ヨウ素)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アシル基(アセチル基、ベンゾイル基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル基など)、アミノカルボニル基あるいはアシルアミノ基(アセトアミノ基、ベンズアミノ基など)を示し、また、これら $R^1 \sim R^{10}$ は互いに結合して置換、無置換の飽和 5 頁環あるいは置換、無置換の飽和 6 頁環を形成してもよい。 n は 2 ～ 5 の整数を示す。また、 n の数に対応する数の $R^1 \sim$

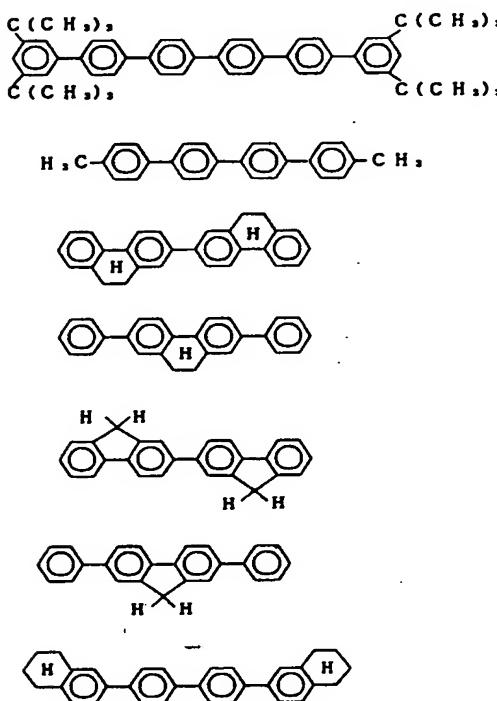
R° の各々は、同じでも異なってもよい。但し、式(1)において、 $R^{\circ} \sim R^{\circ}$ のすべてが水素原子を示しかつヨガ3を示す化合物は、本発明の対象から除外される。

このような本発明の化合物のうち、特に一般式
(I) あるいは (II) 中のフェニレン基(置換フェニレン基)が ρ 一位において両側の隣接基と結合している化合物(換言すれば、 ρ -フェニレン基(置換 ρ -フェニレン基)を有する化合物)が、結晶性が良好で平滑な蒸着膜が形成できるため好ましい。

このような本発明の化合物の具体例を挙げれば次のとおりである。



本発明の電極素子において、上記発光材料から



なる薄膜の膜厚は、通常状況に応じて選定すればよいが、通常は5nm～5μm程度とすればよい。また、本発明のEL素子の構成は各種の形態があるが、基本的には二つの電極(陽極と陰極、そのうち少なくとも一方が透明または半透明)の間に、上記発光材料からなる発光層を挟持した構成として、これに必要に応じて他層を介在させればよい。具体的には、(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/発光層/電子注入層/陰極などの構成がある。なお、これらのEL素子は、支持基板上に形成することが好ましい。

本発明のEL素子における発光層は、以下の三つの機能を併せ持つものである。即ち、

①注入機能

電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる機能

②輸送機能

注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

③発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがある場合もよく、また正孔と電子の移動度で変わられる輸送能に大小がある場合もあるが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

本発明のEL素子において、発光材料(発光層)として用いる前記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)の化合物は、構造上イオン化エネルギーが比較的小小さく、適当な陽極金属または陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすい。また電子親和力は比較的大きく、適当な陰極金属または陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい。しかも、電子、正孔の輸送機能もすぐれている。さらに固体状態の蛍光性が強いため、電子と正孔の再結合時に形

成された上記化合物、その化合物または結晶等の動的状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充当される。また、電極(陽極、陰極)としては、金、アルミニウム、インジウムなどの金属、合金、混合物あるいはインジウムチタンオキサイド(酸化インジウムと酸化錫の混合酸化物:ITO)、SnO₂、ZnO等の透明材料を用いることが好ましい。また、特開昭63-295695号公報に開示されている合金や混合物電極が好ましい。なお陽極には、仕事関数の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事関数の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これらの電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であることが、発光の透過率を高める上で好ましい。

前述した(1)陽極/発光層/陰極よりなる構成のEL素子を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸

着もしくはスパッタ法にて製膜する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に10nm～1μm、特に200nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料(一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)の化合物)を、薄膜状に形成して発光層とする。発光材料の薄膜化方法は、スピンドルコート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ蒸着法が好ましい。発光材料の薄膜化に際して蒸着法を採用する場合、その蒸着の条件は、例えばポート加熱温度500～400℃、真空中10⁻⁶～10⁻³Pa、蒸着速度0.03～50nm/秒、基板温度-50～+300℃の範囲で膜厚5nm～5μmとなるように選定すればよい。この薄膜形成後、対向電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚50～200nmで形成すれば、EL素子が作成される。なお、発光層の形成の条件は、一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)の化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等によって異なり、様々に変動しうるが、ボ

ート加熱温度は一般式(I)または(II)の化合物が分解しない温度にとどめることが好ましい。

また、(2)陽極/正孔注入層/発光層/陰極の構成のEL素子を作成するには、まず電極を上記(I)のEL素子と同様に形成し、その後、正孔注入材料(正孔伝達化合物)を電極上に蒸着法で薄膜化して正孔注入輸送層を形成する。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に埠じればよい。その後は上記(I)のEL素子を作成する場合と同様に、発光材料の薄膜形成及び対向電極の形成を行えば、所望する上記(2)の構成のEL素子が作成される。なお、この(2)の構成のEL素子において、正孔注入層と発光層の作製順序を逆にし、電極、発光層、正孔注入層、電極の順に作製することも可能である。

さらに、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極の構成のEL素子を作成するには、まず電極を上記(I)のEL素子と同様に形成し、その後、正孔注入層を上記(2)のEL素子と同様に形成し、その上から上記(I)のEL素子を作成する場合

ここで用いられる正孔注入層の正孔伝達化合物は、電場を与えられた二個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入層は陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好ましい正孔伝達化合物は、 $10^4 \sim 10^6$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも 10^{-4} cd/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好ましい例としては、光導電材料において正孔の電荷輸送材として用いられている各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、

と同様に、発光材料の薄膜を形成する。しかる後に、電子注入材料(電子伝達化合物)を蒸着法にて薄膜化することにより、発光層上に電子注入層を形成し、最後に上記(I)のEL素子を作成する場合と同様に、対向電極を形成すれば、目的とする上記(3)の構成のEL素子が作成される。(4)の構成のEL素子を作製するには、発光層の形成までは(I)の構成と同様であり、その後、(3)の構成の電子注入層以降の作製方法に従えばよい。ここで、正孔注入層、発光層、電子注入層あるいは発光層、電子注入層の作製順序は、素子構成の(I)及び(2)と同様逆の順序にしても構わない。

なお、本発明のEL素子では、正孔注入層や電子注入層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入層は、正孔伝達化合物(正孔注入材料)よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をEL素子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。

- ②米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、
- ③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、
- ④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号公報等に記載されているポリアリールアルカン誘導体、
- ⑤米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、

⑥米国特許第3 6 1 5 4 0 4 号明細書や特公昭5 1-1 0 1 0 5 号、同4 6-3 7 1 2 号、同4 7-2 5 3 3 6 号公報さらには特開昭5 4-5 3 4 3 5 号、同5 4-1 1 0 5 3 6 号、同5 4-1 1 9 9 2 5 号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、

⑦米国特許第3 5 6 7 4 5 0 号、同3 1 8 0 7 0 3 号、同3 2 4 0 5 9 7 号、同3 6 5 8 5 2 0 号、同4 2 3 2 1 0 3 号、同4 1 7 5 9 6 1 号、同4 0 1 2 3 7 6 号明細書や特公昭4 9-3 5 7 0 2 号、同3 9-2 7 5 7 7 号公報さらには特開昭5 5-1 4 4 2 5 0 号、同5 6-1 1 9 1 3 2 号、同5 6-2 2 4 3 7 号公報、西独特許第1 1 1 0 5 1 8 号明細書等に記載されているアリールアミン誘導体、

⑧米国特許第3 5 2 6 5 0 1 号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、

⑨米国特許第3 2 5 7 2 0 3 号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、

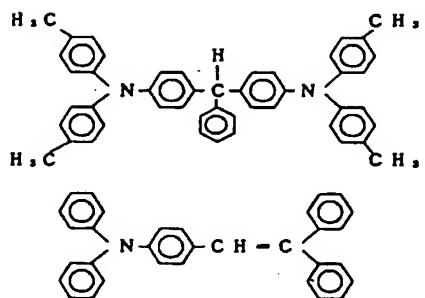
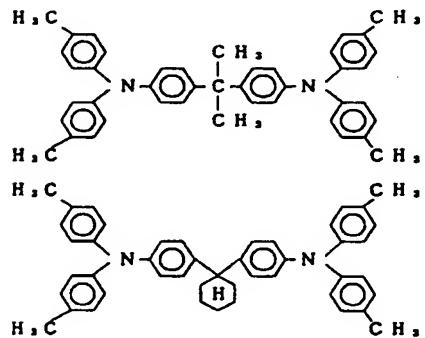
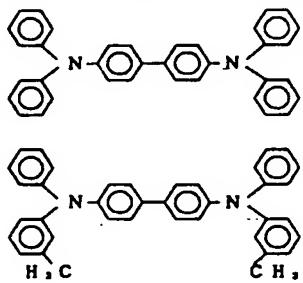
⑩特開昭5 6-4 6 2 3 4 号公報等に記載されて

いるステリルアントラセン誘導体、
⑪特開昭5 4-1 1 0 8 3 7 号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、
⑫米国特許第3 7 1 7 4 6 2 号明細書や特開昭5 4-5 9 1 4 3 号、同5 5-5 2 0 6 3 号、同5 5-5 2 0 6 4 号、同5 5-4 6 7 6 0 号、同5 5-8 5 4 9 5 号、同5 7-1 1 3 5 0 号、同5 7-1 4 8 7 4 9 号公報等に記載されているヒドロゾン誘導体、
⑬特開昭6 1-2 1 0 3 6 3 号、同6 1-2 2 8 4 5 1 号、同6 1-1 4 6 4 2 号、同6 1-7 2 2 5 5 号、同6 2-4 7 6 4 6 号、同6 2-3 6 6 7 4 号、同6 2-1 0 6 5 2 号、同6 2-3 0 2 5 5 号、同6 0-9 3 4 4 5 号、同6 0-9 4 4 6 2 号、同6 0-1 7 4 7 4 9 号、同6 0-1 7 5 0 5 2 号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

さらに特に好ましい例としては、特開昭6 3-2 9 5 6 9 5 号公報に開示されているホール輸送層としての化合物(芳香族三級アミン)や正孔注入

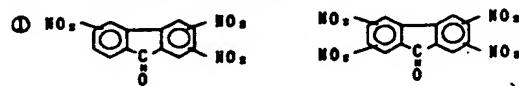
層としての化合物(ポルフィリン化合物)をあげることができる。

さらに特に正孔伝達化合物として好ましい例は、特開昭5 3-2 7 0 3 3 号公報、同5 4-5 8 4 4 5 号公報、同5 4-1 4 9 6 3 4 号公報、同5 4-6 4 2 9 9 号公報、同5 5-7 9 4 5 0 号公報、同5 5-1 4 4 2 5 0 号公報、同5 6-1 1 9 1 3 2 号公報、同6 1-2 9 5 5 5 8 号公報、同6 1-9 8 3 5 3 号公報及び米国特許第4 1 2 7 4 1 2 号明細書等に開示されているものである。それらの例を示せば次の如くである。



特開平3-33183(7)

電子注入層を形成する電子伝達化合物(電子注入材料)の好ましい例には、



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

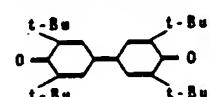
②特開昭57-149259号、同58-55450

号、同63-104061号公報等に記載されて

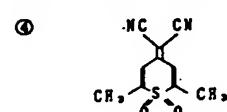
いるアントラキノジメタン誘導体、

③Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3

(1988), p.681等に記載されている

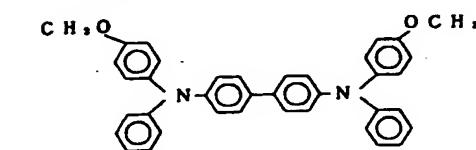


などのジフェニルキノン誘導体、



などのチオビランジオキシド誘導体、

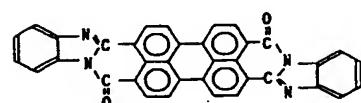
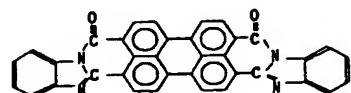
⑤J. J. Appl. Phys., 27, L 269(1988)等に記載



これらの正孔伝達化合物から正孔注入層を形成するが、この正孔注入層は一層からなってもよく、あるいは上記一層と別種の化合物を用いた正孔注入層を積層してもよい。好ましい例としては特開昭63-295695号公報に開示されている。

一方、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有する。

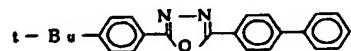
されている



で表わされる化合物、

⑥Appl. Phys. Lett. Vol. 55 (1989), p.1489等に記載されている

式



で表わされる化合物、

⑦特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、

⑧特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラ

キノジメタン誘導体及びアントロン誘導体などをあげることができる。

本発明のE-L素子は、印加電圧が交流の場合(交流駆動)には、陽極側にプラスの電圧が印加されているバイアス状態の時のみ発光が観測される。また、印加電圧が直流の場合(直流駆動)には、陽極側にプラスの電圧を印加することにより常に発光が観測される。

〔実施例〕

次に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで膜をしたものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートに3.5.3……、5……-テトラブチルキンクフェニル(TBQ)を200mg入れ、真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。

その後前記ポートを270～290℃まで加熱し、TBQを蒸着速度0.2～0.5nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚0.7μmの結晶性発光体薄膜を得た。このときの基板温度は150℃であった。これを真空槽より取り出し、発光体薄膜上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートに金20mgを入れて真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

その後、ポートを1400℃まで加熱し、50nmの膜厚で金電極を発光体薄膜上に形成し対向電極とした。

この素子に金電極を正極、ITO電極を負極として直流60Vを印加した。その結果電流が5.0μA流れ、近紫外域から可視光青色の領域に及び暗所可視の両電極に挟まれた領域全域からの面上発光を得た。発光波長域は分光測定の結果、380nmから500nmに分布し、極大波長は435nmであった。フォトダイオードにより発光強度を測定すると0.02mW/cdであった。

温であることを除いて実施例1と同様である。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また真空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子錠のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を0.03～0.08nm/秒の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法によりモリブデンポートからマグネシウムを1.7～2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。電子錠のフィラメントのエミッション電流は230～250mA、加速電圧は4kVであった。またポートの温度は500℃程度であった。上記条件でマグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に90nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムと銅の混合金属電極を陰極として、直流20Vを印

実施例2

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに実施例1と同様にTBQを200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚90nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出ことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりTBQを発光層として厚さ70nmとなるように積層蒸着した。蒸着条件は基板温度が室

加すると電流が5.0μA流れ、近紫外域から可視光青色に及ぶ発光を得た。発光波長域は分光測定の結果、380nmから500nmに分布し、極大波長は435nmであった。また実施例1と同様により求めた発光強度は0.08mW/cdであった。

実施例3

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにp-クオーターフェニル(PQP)を200mg入れ、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後前記ポートを230～250℃まで加熱し、PQPを蒸着速度0.2～0.5nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚0.4μmの結晶性発光体薄膜を得た。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、発光体薄膜上にステンレススチール製のマスクを設置し、

再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートに金20mgを入れて真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

その後、ポートを1400℃まで加熱し、50nmの膜厚で金電極を発光体側膜上に形成し対向電極とした。

この素子に金電極を正極、ITO電極を負極として直流40Vを印加した。その結果電流が3.2mA流れ、近紫外域から可視光青色の領域に及ぶ暗所可視の発光を得た。発光波長域は分光測定の結果、360nmから550nmに分布し、極大波長は440nm及び470nmであった。また実施例1と同様により求めた発光強度は0.03mW/cm²であった。

実施例4

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで膜をしたものと透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'

-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに実施例3と同様にPQPを200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDAの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚95nmの正孔注入層を形成させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPQPを発光層として厚さ60nmとなるように積層蒸着した。蒸着条件は実施例3と同様である。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また真空槽中心部基板ホルダ下に位置する電子ビーム蒸着用電子銃のタ

ーゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により銅を0.03～0.08nm/秒の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法によりモリブデンポートからマグネシウムを1.7～2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。電子銃のフィラメントのエミッション電流は230～250mA、加速電圧は4kVであった。またポートの温度は500℃程度であった。上記条件でマグネシウムと銅の混合金属電極を発光層の上に130nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムと銅の混合金属電極を陰極として、直流20Vを印加すると電流が3.5mA流れ、近紫外域から可視光青色に及ぶ発光を得た。発光波長域は分光測定の結果、360nmから500nmに分布し、極大波長は420nmであった。また実施例1と同様により求めた発光強度は0.2mW/cm²であった。

実施例5

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで膜をしたものと透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メトキシフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(MPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートにPQPを200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後MPDA入りの前記ポートを220℃まで加熱し、MPDAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を形成させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、PQPを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が218℃で蒸着速度は0.3～0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記

強度はフォトダイオード測定によるパワー測定から、上記条件下、 $0.03 \text{ mW}/\text{cd}$ であった。

実施例 6

発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また別のモリブデンポートにインジウム 500 nm を蒸着した。その後、真空槽を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、インジウムを $0.1 \text{ nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/秒 の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800 °C, 500 °C 程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し対向電極とした。

この素子に ITO 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として、直流 7.5 V を印加すると電流が 7 mA/cd 流れ、明所可視紫色の発光を得た。

詳細な発光波長域は分光測定より 380 ~ 600 nm で、ピーク波長は 436 nm であった。発光

$25 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上に ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに 1.1 -ビス(4-ジーパラ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(TPAC)を 200 nm 入れ、また別のモリブデン製ポートに PQP を 200 nm 入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

その後 TPAC 入りの前記ポートを 220 °C まで加熱し、TPAC を蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}/\text{秒}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、PQP を発光層として 60 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が 218 °C で蒸着速度は $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}/\text{秒}$ 、基板温度

は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 g を入れ、また別のモリブデンポートにインジウム 500 nm を蒸着した。その後、真空槽を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧してから、インジウムを $0.1 \text{ nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/秒 の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800 °C, 500 °C 程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し対向電極とした。

この素子に ITO 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流 1.5 V を印加すると電流が $8.4 \text{ mA}/\text{cd}$ 流れ、明所可視青紫色の発光を得た。

詳細な発光波長域は分光測定より 380 ~ 600

nm で、ピーク波長は 450 nm であった。またこの時の発光強度はフォトダイオード測定により $0.05 \text{ mW}/\text{cd}$ であった。

実施例 7

$25 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上に ITO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートに N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(2-メチルフェニル)-[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPDA')を 200 nm 入れ、また別のモリブデン製ポートに PQP を 200 nm 入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

その後 TPDA' 入りの前記ポートを 220 °C まで加熱し、TPDA' を蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}/\text{秒}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、PQP を発光層とし

て60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が218°Cで蒸着速度は0.3~0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデンポートにインジウム500mgを蒸着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.1nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800°C、500°C程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流10Vを印加すると電流が4.2mA/cm²流れ、明所

可視青紫色の発光を得た。

詳細な発光波長域は分光測定より380~700nmで、ピーク波長は430nmであった。近紫外域から長波長の広い波長域で発光しているのが観測された。また発光強度は、フォトダイオード測定により0.05mW/cm²であった。

実施例8

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに1,1'-ビス(4-ジーパラ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(TPAC)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに3,5,3'',5''''-テトラブチルキンクフェニル(TBQ)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPAC入りの前記ポートを220°Cまで加熱し、TPACを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nm

の正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、TBQを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が220°Cで蒸着速度は0.3~0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデンポートにインジウム500mgを蒸着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.1nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800°C、500°C程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流15Vを印加すると電流が11mA/cm²流れ、明所可視の発光を得た。発光波長域は分光測定より400nmから長波長の広い波長域で発光した。なお、上記条件での発光強度は、フォトダイオード測定により0.02mW/cm²であった。

実施例9

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに1,1'-ビス(4-ジーメタ-トリルアミノフェニル)エーテル(ETPA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに3,5,3'',5''''-テトラブチルキンクフェニル(TBQ)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後ETPA入りの前記ポートを210°Cまで加熱し、ETPAを蒸着速度0.1~0.3nm

/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、TBQを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が220°Cで蒸着速度は0.3~0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデンポートにインジウム500mgを装着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.1nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800°C、500°C程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向

電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流1.5Vを印加すると電流が1.5mA/cm²流れ、明所可視の紫色の発光を得た。発光波長域は分光測定より360nm~600nmの範囲で、近紫外成分の発光が確認された。なお、上記条件での発光強度は、フォトダイオード測定により0.06mW/cm²であった。

実施例10

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(2-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA')を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに3,5,3'',5''''-テトラブチルキンクフェニル(TBQ)を200mg入れ

て真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA'入りの前記ポートを210°Cまで加熱し、TPDA'を蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、TBQを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が220°Cで蒸着速度は0.3~0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデンポートにインジウム500mgを装着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.1nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800

°C、500°C程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流1.5Vを印加すると電流が27mA/cm²流れ、明所可視の紫色の発光を得た。発光波長域は分光測定より360nm~550nmの範囲で近紫外の発光成分が確認された。なお、上記条件での発光強度は、フォトダイオードによるパワー測定から20V印加時、1.0mW/cm²であった。

実施例11

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メトキシフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'

ージアミン(MPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに3.5, 3'', 5'''-テトラブチルキンクフェニル(TBQ)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後MPDA入りの前記ポートを220°Cまで加熱し、MPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を形成させた。この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、TBQを発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が220°Cで蒸着速度は0.3~0.5nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデンポートにインジウム500mgを装着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを0.1nm/秒の蒸着速度で、同時にもう

一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。ポートの温度はインジウム、マグネシウム各々、800°C, 500°C程度であった。

上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子にITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を陰極として直流15Vを印加すると電流が1.2mA/cm²流れ、明所可視の紫色の発光を得た。発光波長域は分光測定より430nmにピークを持ち、370~550nmの範囲に及んでいた。これより近紫外の発光成分の存在が確認された。発光強度は、フォトダイオードによるパワー測定から20V印加時、0.7mW/cm²であった。

(発明の効果)

上述の如く、本発明のEL素子は低電圧を印加するだけで高輝度を得ることができ、その構成も簡単であり、容易に製造することができる。また、

このEL素子によれば、従来困難とされていた近紫外域から青色域の発光を高輝度、高効率で達成することができる。この領域の光はエネルギーが大きい為、ある種のエネルギー変換、例えば蛍光などにより、これより低エネルギー、つまり長波長の青、緑、赤の可視光を得ることが可能である。

さらに、ピンホールなどの不良も少なく、また大面積化も容易であり、生産性が高く、各種機器の表示用のEL素子として安価で安定した製品を提供することが可能である。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 大谷 保



手続補正書(自発)

平成2年5月31日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願平2-13712

2. 発明の名称

有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

住所 105 東京都港区虎ノ門 5-10-13

マガタニビル4階

氏名 (7873) 弁理士 大谷 保

電話 (459) 1291番



5. 補正により増加する請求項の数 1

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容



(1) 特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。
 (2) 明細書第12頁11行目と12行目の間に
 次の文を挿入する。

「しかしここで、本発明のように近紫外光を発光するエレクトロルミネッセンス素子においては、この波長域の光が多くの有機化合物により吸収される為、広い意味での発光層を形成する材料と相互作用が生じやすく、下記①、②の理由から一概的に発光領域を特定することが困難な場合がある。」

①発光層と正孔注入層の相互作用（エキサイブルックス生成）により界面に形成される励起状態が発光をする。つまり正孔注入層も発光に寄与をする。
 ②発光層において発光した近紫外光が、螢光性の正孔注入層を励起し、螢光を生じる。」

（以上）

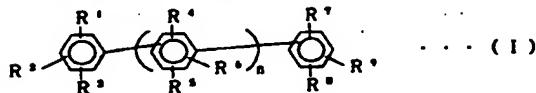
次のR'～R'はそれぞれ同じでも異なってもよい。但し、式(1)において、R'～R'のすべてが水素原子を示し、かつnが3を示す場合を除く。）

で表わされる化合物を発光材料として用いたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 請求項1の化合物からなる発光材料を、少なくとも一方が透明または半透明の二つの電極間に挟持したことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

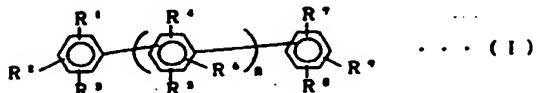
(3) 請求項1の化合物からなる発光材料層と正孔注入層を積層したものを、少なくとも一方が透明または半透明の二つの電極間に挟持したことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 陰極、一般式(1)

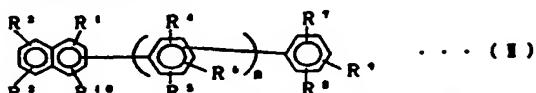


特許請求の範囲

(1) 一般式(1)

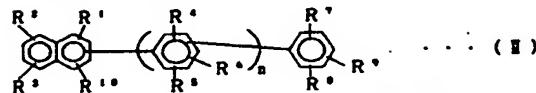


又は一般式(II)



〔式中、R'～R'はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基あるいはアシルアミノ基を示し、また、これらR'～R'は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。nは2～5の整数を示す。なお、複数のR'～R'はそれぞれ同じでも異なってもよい。但し、式(1)において、R'～R'のすべてが水素原子を示し、かつnが3を示す場合を除く。〕

又は一般式(II)



〔式中、R'～R'はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルホン酸基、カルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基あるいはアシルアミノ基を示し、また、これらR'～R'は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。nは2～5の整数を示す。なお、複数のR'～R'はそれぞれ同じでも異なってもよい。但し、式(1)において、R'～R'のすべてが水素原子を示し、かつnが3を示す場合を除く。〕

で表わされる化合物、芳香族第三級アミン化合物、

陽極及び基板を順次積層してなる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

